

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2017.03.015

太湖流域水源地多环芳烃分布、溯源与生态风险评估

于英鹏¹, 刘敏²

(1. 盐城师范学院城市与规划学院, 江苏 盐城 224051; 2. 华东师范大学地理科学学院, 上海 200062)

摘要:利用 GC-MS 对太湖流域水源地多环芳烃(PAHs)的浓度水平进行监测分析。结果表明,3 月水相、悬浮颗粒物和沉积物中 PAHs 的质量浓度分别为 63.5 ~ 393.9 ng/L、167 ~ 4 358.2 ng/g 和 940.8 ~ 7 398.3 ng/g,分别远高于 6 月的 21.1 ~ 64.6 ng/L、125.6 ~ 282.3 ng/g 和 337.3 ~ 1 318 ng/g。不同月份单体 PAH 浓度水平差异较大,可能受控于污染物来源、径流稀释和水动力条件的差异性。特征比值判源结果表明,6 月水相和悬浮颗粒物中 PAHs 主要来源于石油类泄漏和燃烧过程,而沉积物中 PAHs 在 3 月和 6 月均体现为混合源。生态风险评估结果表明,水相、悬浮颗粒物和沉积物中 PAHs 的生态风险较小,但个别样点单体 PAH 的含量高于基于生物影响试验的风险评价低值 ER-L 和 ISQV-L,说明存在一定的健康风险,需引起重视。

关键词:太湖流域;饮用水水源地;多环芳烃;时空分布特征;生态风险评估

中图分类号:X524 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2017)03-0082-08

Distribution, pollution sources, and ecological risk assessment of PAHs in water source area of Taihu Basin

YU Yingpeng¹, LIU Min²

(1. School of Urban Planning, Yancheng Teachers University, Yancheng 224051, China;
2. School of Geographic Sciences, East China Normal University, Shanghai 200062, China)

Abstract: The concentration of PAHs in the water source area of the Taihu Basin was monitored and analyzed using GC-MS. The results show that the concentrations of PAHs in the water phase, suspended particular matter, and sediments in March were 63.5 to 393.9 ng/L, 167 to 4 358.2 ng/g, and 940.8 to 7 398.3 ng/g, respectively, being higher than the values in June, which were 21.1 to 64.6 ng/L, 125.6 to 282.3 ng/g, and 337.3 to 1 318 ng/g, respectively. The concentration of monomer PAH varied significantly in different months, and could be controlled by the diversities of the pollution sources, flow dilution, and hydrodynamic conditions. The characteristics ratio suggested that the PAHs in the water phase and suspended particular matter mainly came from the oil leaks and burning in June, while the PAHs in sediments in March and June had the mixing source. The ecological risk assessment shows that the ecological risks of PAHs in the water phase, suspended particular matter, and sediments were relatively small, while the concentration of monomer PAH at some sampling sites was higher than ER-L and SQV-L (low value of risk assessment) based on iological impact test, indicating certain health risks.

Key words: Taihu Basin; drinking water source; polycyclic aromatic hydrocarbons; spatial and temporal distribution; ecological risk assessment

多环芳烃 (polycyclic aromatic hydrocarbons, PAHs) 是一类在环境中难降解的持久性有机污染物,主要来源于生物质不完全燃烧、汽车尾气和石油泄漏等过程,具有长期残留性、生物蓄积性、半挥发性和高毒性,对人类健康和生态环境造成了极大的危害^[1-3]。水体是 PAHs 迁移归趋过程中的主要存

基金项目:国家自然科学基金(44130525);江苏省自然科学基金(BK20160446, 14KJA170006)
作者简介:于英鹏(1985—),男,讲师,博士,主要从事持久性有机污染多界面过程研究。E-mail:pyy.lzu@163.com
通信作者:刘敏,教授。E-mail:mliu@geo.ecnu.edu.cn

在介质和“汇”,对 PAHs 在水生生态系统中的迁移、分布起着重要的作用^[4-6]。水体中 PAHs 通过居民直接饮用或间接摄入等途径对人体健康产生影响^[7]。太湖流域是中国经济最发达的地区之一,太湖是长三角经济区主要饮用水源地。随着城市化、工业化进程的不断推进,大量工业、生活和农业生产污水排入地表水体,使得水体污染严重,威胁居民的饮用水安全^[7]。以往学者研究重点主要聚焦在太湖蓝藻、营养盐、重金属等传统污染物^[8-12]。而关于美国环保署 (US Environmental Protection Agency, USEPA) 优先控制的 16 种 PAHs 的系统研究在太湖水源地却鲜见报道。基于此,笔者分别采集太湖表层水、悬浮颗粒物和沉积物样品,对比分析不同采样点、不同介质中 PAHs 富集特征及季节差异,并对 PAHs 污染物来源及生态风险进行初步研究,以期太湖流域水环境管控和综合整治提供理论基础和科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集

在环太湖和黄浦江上游主要饮用水水源地选择 10 个代表性采样点,分别为 Y1—Y10 (图 1)。于 2012 年 3 月和 6 月在 Y1—Y10 采集表层水样品。每个样点采集 20 L 表层水装于干净棕色玻璃容器运回实验室,立即利用装有玻璃纤维滤膜 (Whatman GF/F, 孔径 0.7 μm) 的真空泵过滤装置进行水样过滤,收集悬浮颗粒物并分离出水相。随后,将玻璃纤维滤膜放入冷冻风干机以 -40°C 风干 24 h 后以备分析。利用可开合式管式采样器在 Y2、Y3、Y7 和 Y8 采样点采集表层沉积物,样品采集后立即运回实验室冷冻风干过 200 目筛以备分析。

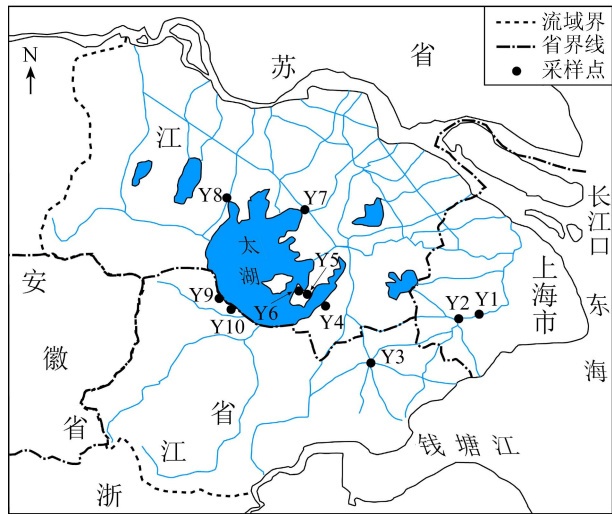


图 1 采样点分布

1.2 样品预处理及仪器分析

水相:滤出液用固相萃取柱 (HC-C18 SPE, 依次用二氯甲烷、甲醇、超纯水各 5 mL 进行活化) 萃取,调节流量为 5 mL/min,萃取后用 15 mL 二氯甲烷和正己烷溶液 (体积比为 3 : 7) 洗脱 SPE 小柱,洗脱液经无水硫酸钠脱水后旋转蒸发浓缩至 1 mL 转移至样品瓶中待测。悬浮颗粒物和沉积物:冷冻风干后的玻璃纤维滤膜 (5 g 沉积物样品) 与无水硫酸钠及少量铜粉一起装入滤纸筒中,用 120 mL 二氯甲烷和丙酮混合溶液 (体积比为 1 : 1) 进行索氏提取,连续抽提 18 h (回流次数为 4 次/h)。萃取液经旋转浓缩并转换溶剂 (正己烷) 后过硅胶/氧化铝复合层析柱 (硅胶 130°C 烘烤 12 h,氧化铝和无水硫酸钠 450°C 灼烧 4 h) 净化,用 15 mL 正己烷洗弃烷烃组分,再用 70 mL 二氯甲烷和正己烷混合溶液 (体积比为 3 : 7) 洗脱收集芳烃组分,将洗脱液旋转浓缩至 1 mL 转移至样品瓶待分析。

利用气相色谱-质谱联用仪 (GC-MS, Agilent7890A/5975C) 分析 EPA 优控的 16 种 PAHs: 萘 (Nap), 苊 (Acy), 二氢苊 (Ace), 芴 (Fluo), 菲 (Phe), 蒽 (An), 荧蒽 (Fl), 芘 (Pyr), 苯并 [a] 蒽 (BaA), 䟰 (Chry), 苯并 [b] 荧蒽 (BbF), 苯并 [k] 荧蒽 (BkF), 苯并 [a] 芘 (BaP), 茚并 [1,2,3-cd] 芘 (InP), 二苯并 [a,h] 蒽 (DahA), 苯并 [ghi] 芘 (BghiP)。气相色谱分析条件:色谱柱为 DB-5 聚硅氧烷聚合物色谱柱 (30 m $\times$ 0.25 mm $\times$ 0.25 μm)。色谱柱升温程序为:柱初温 55°C ,保持 2 min,以 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 280°C ,再以 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 310°C ,保持 5 min。载气为高纯 He,流量 1 mL/min。扫描模式:SIM。由于苯并 [b] 荧蒽 (BbF) 和苯并 [k] 荧蒽 (BkF) 仪器无法区分开,在文中将二者合并为 B [b+k] F 分析讨论。

1.3 质量控制与质量保证

整个实验分析过程按方法空白、系统性空白、空白加标、样品平行样进行质量控制和质量保证。方法空白和系统性空白未检出目标污染物,16 种 PAHs (购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司) 的空白加标回收率为 76.3% ~ 98.4%,样品平行样相对标准偏差在 10% 以内。氘代标样 (购于德国 Dr. Ehrenstorfer 公司) 回收率分别为:萘- d_8 : 77.8% ~ 96.1%,二氢苊- d_{10} : 79.8% ~ 95.7%,菲- d_{10} : 74.8% ~ 98.9%,䟰- d_{12} : 77.8% ~ 104.2%,芘- d_{12} : 80.1% ~ 101.7%。16 种 PAHs 的方法检出限为 0.03 ~ 0.17 ng/L,定量限为 0.09 ~ 0.57 ng/L。用内标法计算 PAHs 含量。

2 结果与讨论

2.1 PAHs 含量和组成特征

2.1.1 水相中 PAHs 分布特征

水相中 PAHs 质量浓度水平如表 1 所示,其质量浓度范围为 21.1 ~ 393.9 ng/L。其中,3 月质量浓度为 63.5 ~ 393.9 ng/L,平均为 161.3 ng/L;6 月质量浓度在 21.1 ~ 64.6 ng/L 之间,平均为 38.7 ng/L。从时间分布特征来看,所有样点 PAHs 浓度均为 3 月高于 6 月。3 月降水较少,而 6 月降水多,地表径流量增加稀释了水相中 PAHs 浓度,这可能是 3 月和 6 月水相中 PAHs 浓度出现差异的主要原因。从空间分布特征看,3 月 PAHs 高值点(Y5、Y8、Y9 和 Y10)分布在太湖沿岸,太湖北岸 Y5 和 Y8 的 PAHs 主要来源于无锡和苏州两市污染物的输入,而南岸 Y9 和 Y10 的 PAHs 主要来源于入湖河流输送源;6 月 PAHs 高值点(Y2、Y4、Y6 和 Y7)分布在太湖北岸和黄浦江上游。太湖南岸样点由于入湖径流量增加的稀释作用使得 PAHs 浓度值较低。而北岸接受更多来源于无锡和苏州两市的地表径流污染使得 Y4、Y6 和 Y8 的 PAHs 浓度明显高于南岸其他样点。6 月降水充沛,黄浦江上游航运量增加,船只漏油或生活污水排放可能是导致黄浦江上游样点 PAHs 浓度较高的主要原因。此外,行船引起的河底沉积物再悬浮过程也是导致 Y1、Y2 样点 PAHs 浓度值高的原因之一。综上,太湖流域人类活动强度和降雨量季节差异导致了水相中 PAHs 浓度的显著差异。

就单体 PAH 的检出率和浓度水平来看,3 月水相中 InP、DahA 和 BghiP 检出率相对较低或未检出,其余单体 PAH 均有检出。Nap、Ace 和 Fluo 是 3 月

PAHs 中质量浓度水平最高的 3 种化合物,平均质量浓度分别为 63.8 ng/L、33.3 ng/L 和 19.2 ng/L。6 月 Nap、Phe 和 Pyr 的质量浓度最高,平均质量浓度分别为 17.1 ng/L、4.2 ng/L 和 3.89 ng/L。分析发现,3 月和 6 月各采样点单体 PAH 分布差异较大。3 月单体 PAH 分布较集中,主要以 2 和 3 环为主,可见 3 月水相中主要以低分子量 PAHs 为主;6 月单体 PAH 浓度分布较 3 月出现差异,2、3、4 和 5 环单体 PAH 均有高浓度值存在。PAHs 浓度时间分布的差异性,暗示了不同季节 PAHs 污染物来源、水动力条件和 PAHs 本身理化性质的不同。

2.1.2 悬浮颗粒物中 PAHs 分布特征

PAHs 的疏水亲脂特性使其在水体中的含量较低,大部分被水体中的悬浮颗粒物吸附并进入沉积环境中,而沉积物中 PAHs 也可以通过再悬浮作用释放到水体造成二次污染^[13]。悬浮颗粒物中 PAHs 质量比分布特征见表 2。16 种 PAHs 化合物均有检出,其质量比为 125.6 ~ 4 358.2 ng/g。其中,3 月和 6 月 PAHs 质量比分别在 167 ~ 4 358.2 ng/g、125.6 ~ 282.3 ng/g 之间,平均值为 1 154.7 ng/g 和 189.1 ng/g。从时间分布特征看,3 月各样点 PAHs 质量比远高于 6 月这与水相中 PAHs 质量浓度特征一致。从空间分布特征看,3 月各采样点 PAHs 质量比变化比 6 月明显。3 月 Y7 采样点 PAHs 质量比最高为 4 358.2 ng/g,其次是 Y6、Y9、Y5 和 Y2 采样点,Y10 采样点 PAHs 质量比最低,为 167.0 ng/g。Y1、Y3、Y4 和 Y8 采样点 PAHs 质量比较低。Y7 采样点 PAHs 质量比最高,可能是由于 Y7 位于京杭运河主河道,上游地区的大量工农业和生活废水排放、运河高密度的行船导致该样点 PAHs 质量比相对较高。

表 1 水相中 PAHs 质量浓度特征 ng/L

PAHs	Y1		Y2		Y3		Y4		Y5		Y6		Y7		Y8		Y9		Y10	
	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月
Nap	21.9	22.3	13.6	24.2	84.8	10	43.8	21.9	118.7	7.4	50.7	24.3	64.5	33.5	35.6	10.3	81.6	10.8	123	6.4
Acy	3.1	2.1	1.3	1.0	5.6	0.6	0.2	0.4	98.8	3.0	3.3	6.6	4.7	1.6	16.8	0.6	8.7	0.8	11.4	1.4
Ace	23.2	3.1	12.1	2.5	9.9	0.7	0.7	1.5	85.6	1.4	3.0	3.0	7.8	5.1	84.5	1.4	6.4	1.1	45.4	1.3
Fluo	9.2	2.2	8.4	2.1	13.4	1.7	3.8	2.0	50.7	1.3	5.5	2.0	16.4	6.6	42.6	1.2	14.4	1.9	27.9	3.0
Phe	4.3	3.0	6.3	8	8.4	2.2	2.8	4.5	11.3	1.9	5.9	4.7	5.7	7.7	22.9	2.4	21.3	2.6	13.0	1.9
An	1.3	0.5	1.0	0.3	1.1	0.3	0.4	0.5	2.0	0.4	4.4	0.8	1.2	0.9	5.8	0.5	1.2	0.3	2.3	0.3
Fl	7.3	3.5	7.7	4.5	6.5	1.5	7.9	2.4	17.0	2.1	4.0	5.3	11.6	4.5	21.6	4.5	12.2	1.2	8.5	1.5
Pyr	12.9	5.6	11.1	6	6.4	1.9	2.8	2.4	4.6	3.5	1.9	6.9	5.1	1.6	18.2	10.5	7.1	1.1	9.3	2.5
BaA	1.0	0.6	0.4	0.5	0.5	0.4	0.2	0.3	0.5	0.6	0.3	0.8	0.3	0.7	1.7	0.9	0.5	0.5	0.8	0.3
Chry	3.1	1.4	2.6	1.7	1.6	0.9	0.3	0.6	2.6	1.4	1.1	2.0	1.2	1.4	2.8	2.4	2.2	0.9	1.9	0.9
B[b+k]F	1.2	0.9	0.3	0.6	0.7	1.1	0.2	0.5	0.3	0.6	0.3	0.4	0.3	0.6	0.5	0.6	0.4	0.7	0.5	0.5
BaP	1.4	1.7	0.9	0.3	1.5	2.7	0.2	0.2	1.2	1.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.5	0.3	0.3	0.1	0.8	1.0
InP	0.2	0.1	0.2	0.1	0.4	0.1	0.1		0.3		0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1	0.3	0.1
DahA	0.3		0.3		0.5		0.1		0.3		0.3	0.1	0.3		0.2	0.1	0.3	0.1	0.5	
BghiP	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0		0		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0	0.1	0	
合计	90.5	47.1	66.3	51.9	141.4	24.2	63.5	37.2	393.9	25.0	81.2	57.5	119.6	64.6	254.0	35.9	156.8	22.3	245.6	21.1

表 2 悬浮颗粒物中 PAHs 质量比分布特征																				ng/g(干重)
PAHs	Y1		Y2		Y3		Y4		Y5		Y6		Y7		Y8		Y9		Y10	
	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月
Nap	68.3	34.7	39.2	37.5	110.6	31.4	8.4	22.9	18.0	52.0	156.8	26.6	466.5	34.3	12.1	57.1	386.1	19.8	14.3	22.4
Acy	9.8	11.7	6.9	13.6	7.3	23.2	1.2	15.9	9.7	11.5	24.7	13.6	265.5	11.1	3.6	20.1	145.1	23.9	1.4	9.6
Ace	72.5	2.1	19.0	2.6	13.0	14.1	2.3	2.5	15.8	2.9	39.7	13.5	82.4	6.2	3.8	4.0	204.8	5.8	1.9	1.7
Fluo	28.7	4.5	75.8	7.4	17.7	9.0	14.8	4.7	28.7	5.2	146.8	2.8	438.3	6.2	15.0	5.1	284.4	5.5	11.1	4.2
Phe	13.4	5.2	146.7	6.8	11.0	15.0	52.5	3.8	92.5	8.0	750.7	26.7	852.8	13.6	40.8	12.5	334.8	10.5	29.6	5.8
An	3.9	34.2	19.9	36.1	1.4	24.4	5.1	32.6	12.3	35.6	31.4	17.2	136.4	28.4	8.6	11.7	104.0	7.0	3.4	29.8
Fl	22.9	3.9	116.4	6.0	8.4	6.1	29.3	3.4	155.1	6.4	254.2	36.8	555.8	9.6	46.1	19.6	91.0	29.5	25.1	2.8
Pyr	40.4	22.7	148.4	25.6	8.4	16.2	19.0	17.9	126.6	17.2	190.9	7.2	367.0	22.4	42.0	26.3	65.7	6.7	19.8	15.2
BaA	3.0	19.9	23.6	19.7	0.7	15.0	5.9	12.7	40.7	6.5	60.4	8.0	90.5	13.7	12.0	22.5	15.1	6.8	5.0	12.3
Chry	9.7	7.1	75.6	6.0	2.1	2.3	17.1	3.9	90.0	13.0	157.3	2.1	221.5	6.6	25.6	17.1	41.2	4.4	13.9	3.6
B[b+k]F	1.3	41.8	47.2	27.4	1.0	11.4	19.0	17.8	87.0	32.5	161.0	9.6	227.9	19.4	20.7	55.0	39.8	6.1	11.3	8.1
BaP	4.4	6.9	53.5	2.7	1.9	4.8	15.2	5.8	96.2	38.0	172.8	1.7	216.6	5.4	22.3	12.1	31.6	1.0	9.0	3.0
InP	0.7	10.4	40.5	4.8	0.6	3.8	18.6	4.3	72.1	22.4	132.9	2.4	209.6	4.5	15.9	11.7	36.1	1.7	9.8	4.8
DahA	0.9	3.1	43.9	2.4	0.6	1.0	17.9	1.3	71.3	5.2	137.5	3.4	204.2	2.5	17.9	5.7	37.0	1.0	10.5	1.7
BghiP	0.3	0.9	5.1	0.8	0.1	0	2.0	0.5	9.2	1.4	15.4	2.3	23.1	1.1	2.1	1.8	3.9	0.6	1.0	0.6
合计	280.1	209.1	861.6	199.3	184.7	177.7	228.4	149.7	925.0	257.9	2432.4	173.8	4358.2	185.1	288.4	282.3	1820.7	130.4	167.0	125.6

整体上看,悬浮颗粒物中 PAHs 质量比的空间分布特征与水相相似,主要以太湖北岸和黄浦江上游为最高。高强度的人类活动和工业污染是太湖水源地 PAHs 的重要来源^[7]。

3 月和 6 月各采样点悬浮颗粒物中 PAHs 的组成特征存在差异。3 月 Phe、Fl 和 Pyr 为主要组分,平均质量比依次为 232.5 ng/g、130.4 ng/g 和 102.8 ng/g。Nap、An 和 Pyr 是 6 月悬浮颗粒物 PAHs 的主要组分,平均质量比分别为 33.9 ng/g、25.7 ng/g 和 17.7 ng/g。3 月高浓度单体 PAH 分布比较集中,主要为 3 和 4 环;而 6 月高质量比单体 PAH 分布较分散,主要为 2、3、4 和 5 环。这与其他相关研究一致^[14-15]。

2.1.3 沉积物中 PAHs 分布特征

沉积物中 PAHs 质量比特征见表 3。3 月 PAHs 质

表 3 沉积物中 PAHs 质量比特征 ng/g(干重)								
PAHs	Y2		Y3		Y7		Y8	
	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月
Nap	205.7	10.3	72.7	54.7	20.5	41.5	270.7	28.4
Acy	16.1	2.7	14.4	6.4	3.2	6.4	137.9	4.1
Ace	59.8	4.5	96.9	12.9	8.4	5.5	149.6	6.9
Fluo	83.7	18.0	93.3	29.6	31.0	17.4	248.8	14.7
Phe	491.2	29.9	280.5	114.9	60.0	50.8	427.5	64.6
An	84.3	6.3	57.6	26.0	15.5	10.6	276.2	17.1
Fl	856.0	43.7	508.9	248.1	166.7	67.4	428.6	116.9
Pyr	723.5	44.0	415.6	175.9	114.0	67.3	376.5	91.7
BaA	838.9	16.6	159.8	96.5	47.3	32.7	142.1	55.6
Chry	981.3	29.9	240.9	144.4	86.7	49.6	193.8	64.7
B[b+k]F	716.1	34.8	300.2	222.7	104.2	73.5	168.1	141.8
BaP	859.7	36.7	362.7	73.4	105.4	22.4	234.1	37.0
InP	186.7	28.0	189.1	48.5	85.6	15.5	116.3	20.8
DahA	70.2	28.4	182.7	12.5	82.1	5.1	110.3	15.0
BghiP	225.2	3.4	28.2	51.4	10.2	18.6	14.5	22.2
合计	7398.3	337.3	3003.3	1318.0	940.8	484.3	3294.7	702.6

量比为 940.8~7398.3 ng/g,平均值为 3659.3 ng/g,各样点 PAHs 质量比梯度为 Y2>Y8>Y3>Y7;6 月 PAHs 质量比为 337.3~1318 ng/g,平均值为 710.5 ng/g,各样点 PAHs 质量比梯度为 Y3>Y8>Y7>Y2。沉积物中 PAHs 质量比与悬浮颗粒物中的空间分布一致。过往船只和附近工业污染可能是主要的污染源。

从水相、悬浮颗粒物到沉积物中 PAHs 的组成特征变化趋势来看,低分子量 PAHs 所占比例逐渐减小,高分子量 PAHs 所占比例逐渐增大。

2.2 PAHs 溯源分析

不同污染源 PAHs 的结构和组分存在差异,单个组分的相对含量比值可作为判别 PAHs 来源及输入途径的指标^[16]。An/(Phe+An)、Fl/(Fl+Pyr)、InP/(InP+BghiP)等比值常被作为判断 PAHs 来源的依据^[17]。太湖水源地 PAHs 特征比值散点图如图 2 所示,水相中,整体上 3 月和 6 月污染物的来源区分比较明显,3 月 PAHs 主要为混合源,包括了石油燃烧、煤炭和生物质的不完全燃烧;6 月 PAHs 主要来源于石油类泄漏源和石油燃烧源。太湖流域 3 月为枯水期,6 月为丰水期,航行数量较大,船舶油类泄漏和燃烧构成了水相中 PAHs 的主要来源。由图 2 可知,3 月悬浮颗粒物中 PAHs 主要来源于不完全燃烧过程,包括煤、生物质燃烧和部分石油类燃烧;而 6 月 PAHs 污染物的来源特征表现为混合源,主要来源于石油类泄漏和不完全燃烧过程。沉积物中 PAHs 污染物来源区分不明显,3 月和 6 月均体现为明显的混合源。不同环境介质中 PAHs 来源在 3 月和 6 月存在差异,主要原因可能为不同月份污染源、环境因子和人类扰动程度发生变化。此外,PAHs 自身的理化性质差异可能也是影响不同环境

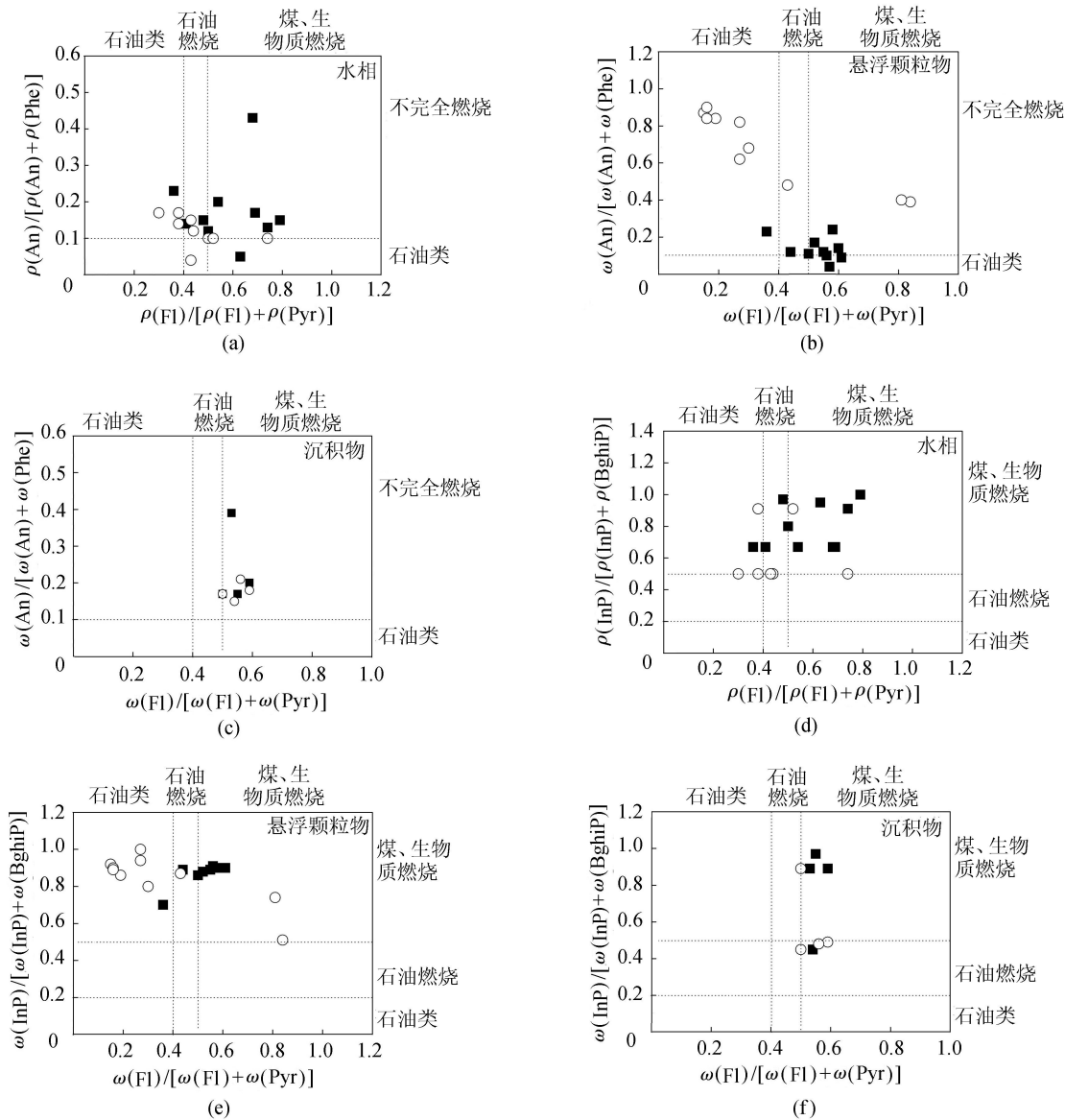


图2 PAHs 特征比值散点图

介质中 PAHs 来源的影响因子之一。

2.3 PAHs 生态风险评估

水环境中的 PAHs 可富集于生物体中并通过食物链逐级放大,进而影响食用者的身体健康。太湖水源地水相中 PAHs 的污染水平明显高于美国密西西比河(40.8 ng/L)^[18],但低于我国黄河(248 ng/L)^[19]、长江口(1988 ng/L)^[20]。总体而言,太湖流域水相 PAHs 污染水平相对较低;水源地水相中 PAHs 化合物浓度水平与水生生物暴露于水体的安全食用标准比较^[21],水源地 16 种优控 PAH 化合物均未超过生态毒理评价标准;其中强致癌物质 BAP 也低于我国 GB3838—2002《地表水环境质量标准》规定的浓度,即不得高于 0.002 8 μg/L。因此太湖流域 PAHs 生态风险较低。利用内梅罗综合污染指数对水相中 PAHs 进行综合评价,评价指标为 BaA、Chry、B[b+

k]F、BaP、InP 和 DahA,内梅罗综合污染指数 P 表达式如下:

$$P = \sqrt{\frac{(\bar{P}_i)^2 + (P_{\max})^2}{2}} \quad (1)$$

其中

$$\bar{P}_i = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$$

式中: $\bar{P}_i$ 为水源地水相各污染指数平均值; $P_{\max}$ 为水源地水相各污染指数最大值, n 为污染物种数; P_i 为第 i 种污染物的污染指数, $i=1,2,\cdots,n$ 。

综合污染指数 P 值,可分为安全($P \leq 0.7$),警戒线($0.7 < P \leq 1$),轻污染($1 < P \leq 2$),中污染($2 < P \leq 3$)和重污染($P > 3$)5 个级别。水相中 PAHs 环境评价参照美国 EPA 推荐水质标准(2002)^[21]。

在 3 月和 6 月,太湖水源地各样点水相中 PAHs 综合污染指数均小于 0.7,属于安全等级(表 4)。

Y1、Y2、Y3、Y5、Y9 和 Y10 样点 3 月生态风险要高于 6 月,6 月较多的降水对水相中 PAHs 的浓度起到了稀释作用;Y4 和 Y8 样点不同月份生态风险差异较少;Y6 和 Y7 样点生态风险则是 6 月高于 3 月,可能是受到降水、污染源及源强变化综合因素的影响,具体原因有待进一步研究。综上,太湖水源地水相中 PAHs 生态风险虽然较低,但个别样点接近警戒线。

悬浮颗粒物中 16 种 PAHs 的质量比为 125.6 ~ 4358.2 ng/g,比美国 York 河(119 ~ 1153 ng/g)^[22]和珠江口(422 ~ 1850 ng/g)^[14]质量比要高,但远低于天津市内河(938 ~ 64200 ng/g)^[23]和大辽河(318 ~ 238519 ng/g)^[15]。本研究参照 Long 等^[24]和 Chapman 等^[25]基于不同 PAHs 浓度对生物影响试验的研究成果,确定风险评价低值(ER-L 或 ISQV-L)和风险评价高值(ER-M 或 ISQV-H)作为风险评价的基础对太湖水源地悬浮颗粒物中 PAHs 进行生态风险评价。与基于生物影响试验的环境质量标准对比(表 5),3 月太湖流域水体悬浮颗粒物中 Nap、Acy、Ace、Phe 等低环组分超过了 ER-L 值和 ISQV-L 值,已对生物构成潜在的不利影响。而 6 月所有多环芳烃的组分未超过 ER-L 值和 ISQV-L 值。此外,

对于 BbF 和 BkF 这两类没有最低安全值的 PAHs 化合物来说,只要环境中存在就会对生物产生不利影响。表明悬浮颗粒物中 BbF 和 BkF 已具有潜在的生态风险。

沉积物 PAHs 污染水平远高于长江南京段(213.8 ~ 550.3 ng/g)^[26],与长江口(263 ~ 6372 ng/g)相当^[27];与基于生物影响试验的环境质量标准比较,结果(表 6)显示,3 月,Y2 样点除 Acy 和 An 外,其他单体 PAHs 和 Σ 16PAHs 均超过了 ER-L 和 ISQV-L,说明 Y2 样点在 3 月时,沉积物中 PAHs 对生物潜在的不利影响已非常明显,特别是强致癌物 BaP 的质量比高达 859.7 ng/g,需引起关注;Y3 样点 Ace、Fluo、Phe、B[b+k]F、InP、DahA 和 BghiP 超过了 ER-L 和 ISQV-L;Y7 样点 B[b+k]F、InP、DahA 和 BghiP 超过了 ER-L 和 ISQV-L;Y8 样点 Nap、Acy、Ace、Fluo、Phe、An、B[b+k]F、InP、DahA 和 BghiP 超过了 ER-L 和 ISQV-L。6 月,所有样点除 B[b+k]F、InP、DahA 和 BghiP 超过了 ER-L 和 ISQV-L 外,其他单体 PAH 均为不超过标准。可见,太湖流域沉积物中 PAHs 在 3 月和 6 月均存在对生物的不利影响,特别是降水较少的 3 月 PAHs 污染及生态风险不容忽视,需引起注意。

表 4 水相 PAHs 综合污染指数

样点	Y1		Y2		Y3		Y4		Y5		Y6		Y7		Y8		Y9		Y10	
	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月	3 月	6 月
P 值	0.6	0.3	0.5	0.3	0.3	0.2	0.1	0.1	0.5	0.3	0.2	0.4	0.2	0.3	0.5	0.5	0.4	0.2	0.4	0.2

表 5 悬浮颗粒物中 PAHs 质量比与生物影响试验标准对比

																ng/g(干重)	
项目	ω (Nap)	ω (Acy)	ω (Ace)	ω (Fluo)	ω (Phe)	ω (An)	ω (Fl)	ω (Py)	ω (BaA)	ω (Chry)	ω (B[b+k]F)	ω (BaP)	ω (InP)	ω (DahA)	ω (BghiP)	合计	
ER-L	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384		430				4022	
ER-M	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800	NA ^①	1600				44792	
ISQV-L	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384		430		63.4		4022	
ISQV-H	2100	640	500	540	1500	1100	5100	2600	1600	2800		1600		260		44792	
3 月	Y1	68.3	9.8	72.5	28.7	13.4	3.9	22.9	40.4	3.0	9.7	1.3	4.4	0.7	0.9	0.3	280.1
	Y2	39.2	6.9	19.0	75.8	146.7	19.9	116.4	148.4	23.6	75.6	47.2	53.5	40.5	43.9	5.1	861.6
	Y3	110.6	7.3	13.0	17.7	11.0	1.4	8.4	8.4	0.7	2.1	1.0	1.9	0.6	0.6	0.1	184.7
	Y4	8.4	1.2	2.3	14.8	52.5	5.1	29.3	19.0	5.9	17.1	19.0	15.2	18.6	17.9	2.0	228.4
	Y5	18.0	9.7	15.8	28.7	92.5	12.3	155.1	126.6	40.7	90.0	87.0	96.2	72.1	71.3	9.2	925.0
	Y6	156.8	24.7	39.7	146.8	750.7	31.4	254.2	190.9	60.4	157.3	161.0	172.8	132.9	137.5	15.4	2432.4
	Y7	466.5	265.5	82.4	438.3	852.8	136.4	555.8	367.0	90.5	221.5	227.9	216.6	209.6	204.2	23.1	4358.2
	Y8	12.1	3.6	3.8	15.0	40.8	8.6	46.1	42.0	12.0	25.6	20.7	22.3	15.9	17.9	2.1	288.4
	Y9	386.1	145.1	204.8	284.4	334.8	104.0	91.0	65.7	15.1	41.2	39.8	31.6	36.1	37.0	3.9	1820.7
	Y10	22.4	9.6	1.7	4.2	5.8	29.8	2.8	15.2	12.3	3.6	8.1	3.0	4.8	1.7	0.6	125.6
6 月	Y1	34.7	11.7	2.1	4.5	5.2	34.2	3.9	22.7	19.9	7.1	41.8	6.9	10.4	3.1	0.9	209.1
	Y2	37.5	13.6	2.6	7.4	6.8	36.1	6.0	25.6	19.7	6	27.4	2.7	4.8	2.4	0.8	199.3
	Y3	31.4	23.2	14.1	9.0	15.0	24.4	6.1	16.2	15.0	2.3	11.4	4.8	3.8	1.0	0.0	177.7
	Y4	22.9	15.9	2.5	4.7	3.8	32.6	3.4	17.9	12.7	3.9	17.8	5.8	4.3	1.3	0.5	149.7
	Y5	52.0	11.5	2.9	5.2	8.0	35.6	6.4	17.2	6.5	13.0	32.5	38.0	22.4	5.2	1.4	257.9
	Y6	26.6	13.6	13.5	2.8	26.7	17.2	36.8	7.2	8.0	2.1	9.6	1.7	2.4	3.4	2.3	173.8
	Y7	34.3	11.1	6.2	6.2	13.6	28.4	9.6	22.4	13.7	6.6	19.4	5.4	4.5	2.5	1.1	185.1
	Y8	57.1	20.1	4.0	5.1	12.5	11.7	19.6	26.3	22.5	17.1	55.0	12.1	11.7	5.7	1.8	282.3
	Y9	19.8	23.9	5.8	5.5	10.5	7.0	29.5	6.7	6.8	4.4	6.1	1.0	1.7	1.0	0.6	130.4
	Y10	14.3	1.4	1.9	11.1	29.6	3.4	25.1	19.8	5.0	13.9	11.3	9.0	9.8	10.5	1.0	167.0

注:①Na 表示没有最低安全值。

表 6 沉积物中 PAHs 质量比与生物影响试验标准对比															ng/g(干重)		
项目	ω (Nap)	ω (Acy)	ω (Ace)	ω (Fluo)	ω (Phe)	ω (An)	ω (Fl)	ω (Py)	ω (BaA)	ω (Chry)	ω [B[b+k]F)	ω (BaP)	ω (InP)	ω (DahA)	ω (BghiP)	合计	
ER-L	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384		430				4022	
ER-M	2 100	640	500	540	1 500	1 100	5 100	2 600	1 600	2 800	NA ^①	1 600				44 792	
ISQV-L	160	44	16	19	240	85	600	665	261	384		430		63.4		4022	
ISQV-H	2 100	640	500	540	1 500	1 100	5 100	2 600	1 600	2 800		1 600		260.0		44 792	
3月	Y2	205.7	16.1	59.8	83.7	491.2	84.3	856.0	723.5	838.9	981.3	1 716.1	859.7	186.7	70.2	225.2	7 398.3
	Y3	72.7	14.4	96.9	93.3	280.5	57.6	508.9	415.6	159.8	240.9	300.2	362.7	189.1	182.7	28.2	3 003.3
	Y7	20.5	3.2	8.4	31.0	60.0	15.5	166.7	114.0	47.3	86.7	104.2	105.4	85.6	82.1	10.2	940.8
	Y8	270.7	137.9	149.6	248.8	427.5	276.2	428.6	376.5	142.1	193.8	168.1	234.1	116.3	110.3	14.5	3 294.7
6月	Y2	10.3	2.7	4.5	18.0	29.9	6.3	43.7	44.0	16.6	29.9	34.8	36.7	28.0	28.4	3.4	337.3
	Y3	54.7	6.4	12.9	29.6	114.9	26.0	248.1	175.9	96.5	144.4	222.7	73.4	48.5	12.5	51.4	1 318.0
	Y7	41.5	6.4	5.5	17.4	50.8	10.6	67.4	67.3	32.7	49.6	73.5	22.4	15.5	5.1	18.6	484.3
	Y8	28.4	4.1	6.9	14.7	64.6	17.1	116.9	91.7	55.6	64.7	141.8	37.0	20.8	15.0	22.2	702.6

注:①NA 表示没有最低安全值。

3 结 论

a. 太湖流域水源地水相中 PAHs 平均质量浓度 3 月(161.3 ng/L) 远高于 6 月(38.7 ng/L);3 月 PAHs 高浓度样点分布在太湖南北两岸,6 月主要分布在太湖北岸和黄浦江上游;3 月单体 PAH 分布集中,主要以 2 和 3 环为主;6 月主要以 2、3、4 和 5 环为主,主要原因是不同季节污染物来源、降水量及水动力条件存在差异。3 月和 6 月悬浮颗粒物中 PAHs 总量分别在 167~4 358.2 ng/g、125.6~282.3 ng/g 之间。3 月高质量比单体 PAH 分布集中,6 月较分散。沉积物中 PAHs 质量比 3 月(3 659.3 ng/g) 高于 6 月(710.5 ng/g)。3 月 PAHs 质量比梯度为 Y2>Y8>Y3>Y7;6 月 PAHs 质量比梯度为 Y3>Y8>Y7>Y2。

b. 3 月和 6 月水相中 PAHs 来源区分明显,3 月主要来源于混合源,而 6 月来源于石油类泄漏和燃烧;悬浮颗粒物中 PAHs 不同月份来源与水相中相似;沉积物中 PAHs 在 3 月和 6 月主要来源于混合源。

c. 水相中 PAHs 的生态风险较小,远低于国际评价标准和我国地表水环境质量标准。内梅罗综合污染指数评价表明 PAHs 处于安全等级,但个别样点接近警戒线。悬浮颗粒物中 Nap、Acy、Ace、Phe 等低环组分均超过了 ER-L 值和 ISQ-L 值,已对生物构成潜在的威胁。沉积物中 PAHs 风险 3 月远高于 6 月,已存在不利的生态影响,特别是 3 月 BaP 的高检出浓度需引起关注。

参考文献:

[1] CHEN Haiyang, TENG Yanguo, WANG Jinsheng. Source apportionment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in surface sediments of the Rizhao coastal area (China) using diagnostic ratios and factor analysis with nonnegative constraints [J]. Science of the Total

Environment, 2012, 414(1) :293-300.

[2] GONCALVES R, SCHOLZE M, FERREIRA A M, et al. The joint effect of polycyclic aromatic hydrocarbons on fish behavior [J]. Environmental Research, 2008, 108: 205-213.

[3] NAKATA H, SAKAI Y, MIYAWAKI T, et al. Bioaccumulation and toxic potencies of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in tidal flat and coastal ecosystems of the Ariake Sea, Japan [J]. Environmental Science and Technology, 2003, 37: 3513-3521.

[4] RUIZ Y, SUAREZ P, ALONSO A, et al. Environmental quality of mussel farms in the Vigo estuary: pollution by PAHs, origin and effects on reproduction [J]. Environmental Pollution, 2011, 159:250-265.

[5] BERROJALBIZ N, LACORTE S, CALBET A, et al. Accumulation and cycling of polycyclic aromatic hydrocarbons in Zooplankton [J]. Environmental Science and Technology, 2009, 43:2295-2301.

[6] CORNELISSEN G, BREEDVELD G D, KALAITZIDIS S, et al. Strong sorption of native PAHs to pyrogenic and unburned carbonaceous geosorbents in sediments [J]. Environmental Science and Technology, 2006, 40: 1197-1203.

[7] 聂明华, 杨毅, 刘敏, 等. 太湖流域水源地悬浮颗粒物中的 PAH、OCP 和 PCB [J]. 中国环境科学, 2011, 31(8) : 1347-1354. (NIE Minghua, YANG Yi, LIU Min, et al. PAH、OCP and PCB in suspended particular matters (SPMs) in drinking water reservoir from the Taihu Lake basin [J]. China Environmental Science, 2011, 31(8) : 1347-1354. (in Chinese))

[8] 马荣华, 孔繁翔, 段洪涛, 等. 基于卫星遥感的太湖蓝藻水华时空分布规律认识 [J]. 湖泊科学, 2008, 20(6) : 687-694. (MA Ronghua, KONG Fanxiang, DUAN Hongtao, et al. Spatio-temporal distribution of cyanobacteria blooms based on satellite imageries in Lake Taihu, China [J]. Journal of Lake Sciences, 2008, 20(6) :

- 687-694. (in Chinese))
- [9] 袁和忠,沈吉,刘恩峰,等.太湖水体及表层沉积物磷空间分布特征及差异性分析[J].环境科学,2010,31(4):954-960. (YUAN Hezhong, SHEN Ji, LIU Enfeng. Space distribution characteristics and diversity analysis of phosphorus from overlying water and surface sediments in Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2010, 31(4): 954-960. (in Chinese))
- [10] 王新建,王松波,耿红.东湖、汤逊湖和梁子湖沉积物磷形态及pH对磷释放的影响[J].生态环境学报,2013,22(5):810-814. (WANG Xinjian, WANG Songbo, GENG Hong. Phosphorus fractions and the influence of pH on the release of phosphorus from sediments in the Donghu Lake, Tangxun Lake and Liangzi Lake[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2013, 22(5): 810-814. (in Chinese))
- [11] 卢少勇,远野,金相灿,等.7条环太湖河流沉积物氮含量沿程分布规律[J].环境科学,2012b,33(5):1497-1502. (LU Shaoyong, YUAN Ye, JIN Xiangcan, et al. Speciation distribution of nitrogen in sediments of 7 rivers around Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2012b, 33(5): 1497-1502. (in Chinese))
- [12] 袁和忠,沈吉,刘恩峰.太湖重金属和营养盐污染特征分析[J].环境科学,2011,32(3):649-657. (YUAN Hezhong, SHEN Ji, LIU Enfeng. Assessment and characterization of heavy metals and nutrients in sediments from Taihu Lake[J]. Environmental Science, 2011, 32(3): 649-657. (in Chinese))
- [13] CHEN Y Y, ZHU L Z, ZHOU R B. Characterization and distribution of polycyclic aromatic hydrocarbon in surface water and sediment from Qiantang River, China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 141(16): 148-155.
- [14] LUO X J, CHEN S J, MAI B X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in suspended particulate matter and sediments from the Pearl River Estuary and adjacent coastal areas, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 139(1): 9-20.
- [15] GUO W, HE M C, YANG Z F, et al. Distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, suspended particulate matter and sediment from Daliao River watershed, China[J]. Chemosphere, 2007, 66(1): 93-104.
- [16] SOCLO H H, GARRIGUES P H, EWALD M, et al. Origin of PAHs in coastal marine sediments: case studies in cotonou (Benin) and aquitaine (France) areas[J]. Marine Pollution Bulletin, 2000, 40(5): 387-396.
- [17] YUNKER M B, MACDONALD R W, VINGARZAN R, et al. PAHs in the Fraser River Basin: a critical appraisal of PAH ratios as indicators of PAH source and composition[J]. Organic Geochemistry, 2002, 33(4): 489-515.
- [18] MITRA S, BIANCHI T S A. Preliminary assessment of polycyclic aromatic hydrocarbon distributions in the lower Mississippi River and Gulf of Mexico[J]. Marine Chemistry, 2003, 82: 273-288.
- [19] LI G C, XIA X H, YANG, Z F. Distribution and sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the middle and lower reaches of the Yellow River, China[J]. Environmental Pollution, 2006, 144: 985-993.
- [20] 欧冬妮.长江口滨岸多环芳烃多相分布特征与源解析研究[D].上海:华东师范大学,2007.
- [21] EPA. National recommended water quality criteria[S]. 2002.
- [22] COUNTWAY R E, DICKHUT R M, CANUEL E A. Polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) distributions and associations with organic matter in surface waters of the York River, VA Estuary[J]. Organic Geochemistry, 2003, 34(2): 209-224.
- [23] SHI Z, TAO S, PAN B, et al. Contamination of rivers in Tianjin, China by polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. Environmental Pollution, 2005, 134(1): 97-111.
- [24] LONG E R, MACDONALD D D, SMITH S L, et al. Incidence of adverse biological effects within ranges of chemical concentrations in marine estuarine sediments[J]. Environmental Management, 1995, 19: 81-97.
- [25] CHAPMAN P M, ALLARD P J, VIGERS G. Development of sediment quality values for Hongkong Special Administration Region: a possible model for other jurisdictions[J]. Marine Pollution Bulletin, 1999, 38: 161-169.
- [26] 蒋新,许士奋, MARTENS D, 等.长江南京段水、悬浮物和沉积物中多氯有毒有机污染物[J].中国环境科学, 2000, 20(3): 193-197. (JIANG Xin, XU Shifen, MARTENS D, et al. Polychlorinated organic contaminants in waters, suspended solids and sediments of the Nanjing Section, Yangtze River[J]. China Environmental Science, 2000, 20(3): 193-197. (in Chinese))
- [27] 刘敏,许世远.长江口潮滩 POPs 环境生物地球化学过程与生态风险[M].北京:中国环境科学出版社,2005: 30-32.

(收稿日期:2016-10-14 编辑:徐娟)

